

PAT-NO: JP401256107A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01256107 A

TITLE: MANUFACTURE OF OXIDE SUPERCONDUCTING COIL

PUBN-DATE: October 12, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SUGIMOTO, MASARU

KONO, TSUKASA

IKENO, YOSHIMITSU

SADAKATA, NOBUYUKI

INT-CL (IPC): H01F005/08, H01B013/00 , H01B012/04

US-CL-CURRENT: 336/DIG.1, 505/880

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent elements constituting a substrate from diffusing toward superconductor, and enable the manufacturing of an oxide superconducting coil excellent in critical temperature and critical current density, by performing heat treatment after a specified alloy layer and an oxide layer of a specified composition are laminated in a trench of a coil pattern type formed on a substrate.

CONSTITUTION: In at least the trench 2 of a substrate 1 surface, an alloy layer 5 composed of alloy shown by a formula I is formed, and an oxide layer 6 with a composition shown by a formula II is formed outside the alloy layer 5. Then heat treatment is performed. In the formulas, A shows one or more kinds of group IIIa elements in the periodic table, and B shows one or more kinds of group IIa elements of the periodic table. As a result, elements mutually diffuse between the oxide layer 6 and the alloy layer 5, and fine and uniform oxide superconductor based on the formula I is formed. Since the alloy layer 5 based on the formula I, which is formed on the substrate 1, turns into a diffusion barrier of substrate element for the superconductor, the contamination of an oxide superconducting circuit 8 is prevented. Thereby, a superconducting coil having a high critical temperature and a large critical current density can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (1):

PURPOSE: To prevent elements constituting a substrate from diffusing toward superconductor, and enable the manufacturing of an oxide superconducting coil excellent in critical temperature and critical current density, by performing heat treatment after a specified alloy layer and an oxide layer of a specified composition are laminated in a trench of a coil pattern type formed on a substrate.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-256107

⑬ Int. Cl. 4 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)10月12日  
H 01 F 5/08 Z A A N-6447-5E  
H 01 B 13/00 H C U Z-7364-5G  
// H 01 B 12/04 Z A A 6969-5G 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超電導コイルの製造方法

⑯ 特 願 昭63-84817

⑰ 出 願 昭63(1988)4月6日

⑱ 発 明 者	杉 本	優	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	河 野	宰	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	池 野	義 光	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	定 方	伸 行	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑲ 出 願 人	藤倉電線株式会社		東京都江東区木場1丁目5番1号	
⑳ 代 理 人	弁理士 志賀 正武		外2名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

酸化物超電導コイルの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

一般式  $A-B-Cu-O$  (ただし A は、Y, Sc, La, Yb, Er, Eu, Ho, Dy 等の周期律表 III a 族元素の 1 種以上を示し、B は、Mg, Ca, Sr, Ba 等の周期律表 II a 族元素の 1 種以上を示す。) で示される組成の酸化物超電導体からなる超電導回路を具備してなる酸化物超電導コイルの製造方法において、表面にコイルパターン状の溝を形成してなる金属製の基板を用い、この基板表面の少なくとも溝部分に Cu-B 合金からなる合金層を形成するとともに、前記合金層の外方に A, B, Cu, O なる組成の酸化物層を形成した後、酸素雰囲気中において酸化物超電導体を生成させる最終熱処理を行うことを特徴とする酸化物超電導コイルの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、核磁気共鳴装置や粒子加速器に用いられる超電導マグネット用などとして開発が進められている酸化物超電導コイルの製造方法に関する。

「従来の技術」

最近に至り、常電導状態から超電導状態に移移する臨界温度 ( $T_c$ ) が液体窒素温度を超える値を示す酸化物系の超電導体が種々発見されている。そして、このような酸化物超電導体を用いて核磁気共鳴装置あるいは粒子加速器等に適用される超電導コイルの作製が試みられている。

このような酸化物超電導体からなる超電導コイルの製造方法の一例として、ステンレス、銅などの金属材料からなる基板を用意し、この基板に渦巻き状の溝を形成し、次いでこの溝内に酸化物超電導粉末あるいは酸化物超電導粉末の前駆体粉末を充填し、その後に加熱処理を施して溝内の粉末を焼結し、溝に沿って渦巻き状の超電導回路を形成して酸化物超電導コイルを得る方法がある。

「発明が解決しようとする課題」

ところが、粉末を焼結して酸化物超電導体を生成させる場合には、粉末粒子間に存在する空隙が元素拡散の障害となるために、粉末に含有される元素を十分に拡散反応させるためには、粉末を極めて高い圧力で圧密する必要がある。しかしながら前述の従来方法においては、溝内の粉末の圧密度が低い関係から、焼結時に生じる元素の拡散反応が満足になされない傾向があり、臨界温度と臨界電流密度の高い超電導回路を形成することができない問題があった。また、前述の従来方法によって超電導コイルを製造した場合、焼結処理によって基板の構成元素が粉末側に拡散し、酸化物超電導体を汚染するために、超電導回路の臨界温度や臨界電流密度が低下する問題があった。

本発明は、前記問題に鑑みてなされたもので、均一で緻密な構造の酸化物超電導回路を生成させることができるとともに、基板構成元素の超電導体側への拡散を防止することができ、臨界温度と臨界電流密度の優れた酸化物超電導コイルを製造することができる方法を提供することを目的とする。

金属層が、基板元素の超電導体側への拡散障壁となるために、基板構成元素の拡散が原因となって生じる酸化物超電導回路の汚染が防止される。

以下に本発明を更に詳細に説明する。

第1図ないし第5図は、本発明の製造方法をY-Ba-Cu-O系の酸化物超電導コイルの製造方法に適用した一実施例を説明するためのものである。

本実施例では、まず、Cu, Ni, Zr, Ti, Nb, V, Hfなどの融点800℃以上の純金属、あるいは、Ni-Cu, Ti-Al, Ni-Alなどの融点800℃以上の合金からなる第1図に示す基板1を用意する。この基板1の上面には、形成すべき回路パターンと同一形状の渦巻き状の溝2が形成されている。なお、溝2を基板1に形成する場合は切削加工などの機械的手段あるいはエッチングなどの化学的手段などを用いることができる。

次に基板1の全面に、蒸着法、CVD(化学気相成長)法などの成膜法、あるいはメッキ法などを用いて第3図に示すように厚さ数十μm程度のCuからなる被覆層3を形成する。

る。

「課題を解決するための手段」

本発明は、一般式A-B-Cu-O(ただしAは、Y, Sc, La, Yb, Er, Ho, Dy等の周期律表Ⅲa族元素の1種以上を示し、Bは、Mg, Ca, Sr, Ba等の周期律表Ⅱa族元素の1種以上を示す。)で示される組成の酸化物超電導体からなる超電導回路を具備してなる酸化物超電導コイルの製造方法において、表面にコイルパターン状の溝を形成してなる金属製の基板を用い、この基板表面の少なくとも溝部分にCu-B合金からなる合金層を形成するとともに、前記合金層の外方にA, B, Cu, O, なる組成の酸化物層を形成した後、酸素雰囲気中において酸化物超電導体を生成させる最終熱処理を行うことを課題解決の手段とした。

「作用」

A, B, Cu, O, なる組成の酸化物層の元素とCu-B合金からなる合金層との間で元素が相互拡散して緻密で均一なA-B-Cu-O系の酸化物超電導体が生成する。また、基板上に形成したCu-B合

次いで基板1の上面側の被覆層3の上面に、第4図に示すようにBaを含む厚さ数十μm程度の添加層4を形成する。この添加層4を形成するには、BaCO<sub>3</sub>粉末あるいはBaO粉末などのBaを含む化合物粉末、または、Ba合金粉末などを吹き付ける方法、あるいは、蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などの方法を行うことにより形成することができる。

添加層4を形成したならば、基板1を真空雰囲気(例えば10<sup>-3</sup>Torr以下の真空雰囲気)あるいはN<sub>2</sub>ガス、Arガスなどの不活性ガス雰囲気中において500～900℃の温度で数時間～数十時間加熱する中間熱処理を施す。この中間熱処理によって被覆層3のCuと添加層4のBaを相互拡散させて第5図に示すようにCu-Ba合金からなる合金層5を形成する。

次に、溝2の内部に被覆された合金層5上に第6図に示すようにY, Ba, Cu, O, なる組成の酸化物層6を形成する。この酸化物層6を形成するには、例えば、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とBaCO<sub>3</sub>粉末とCuO

粉末をモル比で  $Y:Ba:Cu = 2:1:1$  の割合になるように混合し、この混合粉末を大気中あるいは酸素気流中などの酸素雰囲気において、 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$  で数時間～数十時間加熱して焼結し、この焼結体を粉砕して焼結粉末を得る。次いでこの焼結粉末をエタノールなどの溶媒に溶解してスラリー状とし、このスラリーを塗布法、スプレー法、スクリーン印刷法などで塗布するか、あるいは、前記焼結粉末を圧密して得たターゲットを用いてスパッタリング法や蒸着法を行うことにより酸化物層6を形成することができる。なお、焼結粉末を製造する場合、焼結処理と粉砕処理を繰り返す必要回数行っても良い。

酸化物層6を形成したならば、基板1を酸素気流などの酸素存在雰囲気において  $800 \sim 1000^\circ\text{C}$  で数時間～数十時間程度加熱し、その後に室温まで例えば  $100^\circ\text{C}/\text{時間}$  の割合で徐冷する最終熱処理を施す。この最終熱処理によって酸化物層6の元素と合金層5の元素が相互拡散して  $Y, Ba, Cu, O$  なる組成の酸化物超電導層が生成

して、このように多数枚積層して超電導マグネットを形成する場合、積層される超電導コイルAにおいて超電導回路8以外の部分は絶縁状態としておく必要がある。この点において前記超電導コイルAにあっては基板1の上面において超電導回路8を形成した部分以外は絶縁層である  $Cu-Ba$  酸化物層9が覆い、基板1の側面と底面は酸化銅層10が覆っているので特別な絶縁処理を行うことなく、超電導コイルA間の絶縁性と超電導回路8間の絶縁性を確保することができる。

なお、前述した例においては、基板1の表面に  $Cu$  からなる被覆層3と  $Ba$  を含む添加層4を形成し、これに中間熱処理を施して  $Cu-Ba$  合金の合金層5を生成させたが、基板1の表面に合金層5を公知の成膜法などで直接形成し、その後に  $Y, Ba, Cu, O$  なる組成の酸化物層6を形成して本発明方法を実施しても差し支えない。

ところで、先に説明した例は  $Y-Ba-Cu-O$  系の酸化物超電導体を備えた超電導コイルの製造方法を説明した例であるが、本発明を  $Y-Ba-Cu-$

され、第7図に示す超電導回路8が形成され、第8図に示すシート状の超電導コイルAを得ることができる。なお、第8図に示す基板1の上面側であって超電導回路8が形成されていない部分には、最終熱処理によって  $Cu-Ba$  酸化物層9が生成されるとともに基板1の側面と底面には酸化銅層10が生成される。

前記最終熱処理時においては、 $Y, Ba, Cu, O$  なる組成の酸化物層6に、最終熱処理雰囲気中の酸素と  $Cu-Ba$  合金からなる合金層5の元素が拡散して  $Y, Ba, Cu, O$  なる組成の酸化物超電導体を生成させているので、粉末の圧密体を熱処理し、固相反応させて酸化物超電導体を生成させる従来方法に比較して空孔のない緻密な構造の酸化物超電導体を生成させることができる。そしてこのような酸化物超電導体からなる超電導回路8は臨界温度が高く、臨界電流密度も優れている。

また、第8図に示す超電導コイルAは多数枚積層されて相互の超電導回路8どうしを接続して超電導マグネットを構成するために使用される。そ

$O$  系以外の  $A-B-Cu-O$  系の超電導コイルの製造方法に適用できることは勿論である。 $Y-Ba-Cu-O$  系以外の酸化物超電導体を具備する超電導コイルを製造する場合には、添加層に含有させる  $B$  元素として周期律表Ⅱa族元素の中から  $Ba$  以外の元素を選択し、次いで、 $A$  元素として  $Y$  以外の周期律表Ⅲa族元素を選択し、 $A, Ba, Cu, O$  なる組成の酸化物層を形成して本発明方法を実施すれば良い。

#### 「製造例」

$Ni$  からなり厚さ  $0.5\text{ mm}$ 、直径  $500\text{ mm}$  の円板状の基板の表面に、幅  $2\text{ mm}$ 、深さ  $2\text{ mm}$  の渦巻き状の溝を隣接する溝の間隔を  $2\text{ mm}$  に設定して形成した。次にこの基板の表面に硫酸銅浴を用いたメッキ法により厚さ約  $40\text{ }\mu\text{m}$  の  $Cu$  被覆層を形成した。次にこの被覆層の表面に  $BaO$  粉末 ( $4\text{ N}$ 、粒度  $1\text{ }\mu\text{m}$  程度) を塗布して約  $30\text{ }\mu\text{m}$  の添加層をスプレー塗布法により形成した。添加層を形成したならば  $Ar$  ガス雰囲気中において  $600^\circ\text{C}$  で  $48$  時間加熱する中間熱処理を行って  $Ba-Cu$  合金層を形



成した。

次に溝部分に  $Y_2BaCu_3O_x$  なる組成の酸化物層を印刷法で埋設した。続いて1気圧の酸素ガス雰囲気中で920℃に12時間加熱した後に徐冷する最終熱処理を施し、基板の溝に沿って渦巻き状の酸化物超電導回路を形成した。

この基板から超電導回路部分を切り出してその超電導特性を測定したところ、

臨界温度 91 K

臨界電流密度 1000 A/cm<sup>2</sup> (77 Kにおいて)を示した。

また、基板の断面観察を行ったところ、厚さ約20 μmの反応層を確認することができ、X線回折分析により  $Y_2BaCu_3O_{7-x}$  なる組成の斜方晶の生成を確認することができた。

「発明の効果」

以上説明したように本発明の方法は、基板に形成したコイルパターン状の溝内に Cu-B 合金層と  $A_2B_2Cu_3O_x$  なる組成の酸化物層を積層した後、最終熱処理するために、酸化物層に合金層の元

素と最終熱処理雰囲気中の酸素を拡散させて酸化物超電導体を生成させ、溝に沿ってコイルパターン状の超電導回路を形成することができる。また、 $A_2B_2Cu_3O_x$  なる組成の酸化物層に Cu-B 合金層の元素を拡散させて酸化物超電導体を生成させて超電導回路を形成するので粉末を焼結させて超電導回路を形成する場合に比較して空隙のない緻密な構造の超電導回路を形成することができる。従って臨界温度の高い、臨界電流密度の高い超電導コイルを得ることができる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

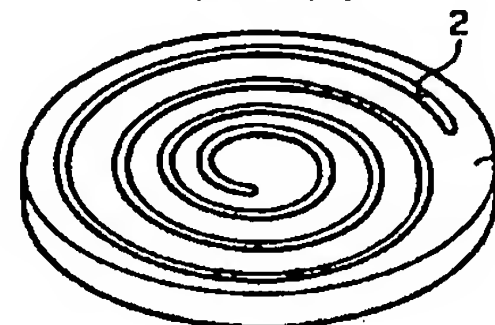
第1図ないし第8図は本発明を説明するためのもので、第1図は基板の斜視図、第2図は第1図に示す基板の溝部を示す断面図、第3図は基板に Cu 層を形成した状態を示す断面図、第4図は基板に Cu 層と Ba 層を形成した状態を示す断面図、第5図は基板上に Cu-Ba 合金層を形成した状態を示す断面図、第6図は溝に  $Y_2BaCu_3O_x$  なる組成の混合層を形成した状態を示す断面図、第7図は酸化物超電導回路を形成した状態を示す断面図

図、第8図は超電導コイルの断面図である。

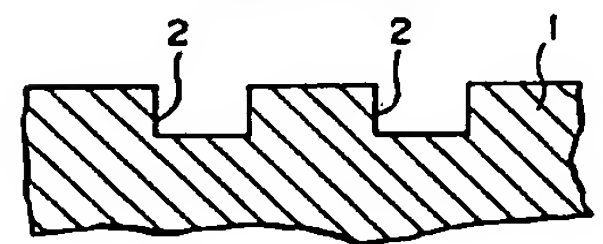
1…基板、2…溝、3…酸化物層、4…混合層、5…合金層、6…酸化物層、8…酸化物超電導回路。

出願人 藤倉電線株式会社

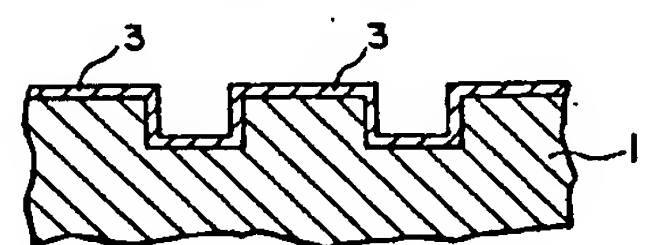
第1図



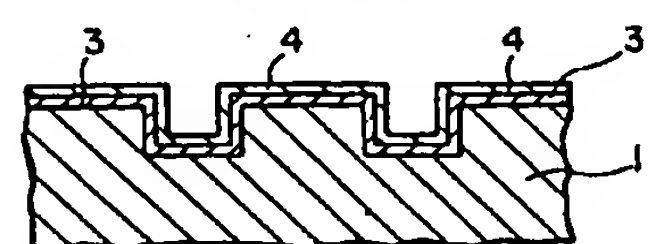
第2図



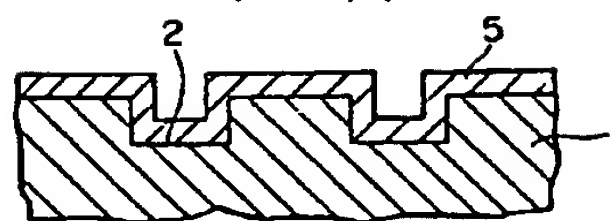
第3図



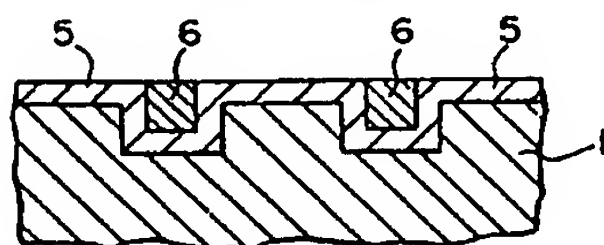
第4図



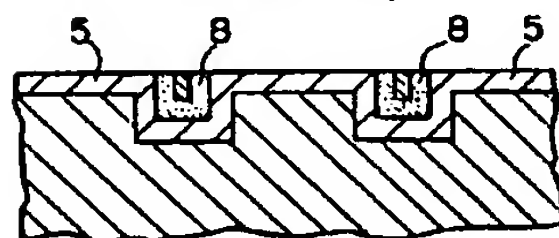
第5図



第6図



第7図



第8図

